# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002784

International filing date: 22 February 2005 (22.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP

Number: 2004-074665

Filing date: 16 March 2004 (16.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)





23.02.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2004年 3月16日

出 願 番 号 Application Number:

特願2004-074665

[ST. 10/C]:

[JP2004-074665]

出 願 人
Applicant(s):

三菱鉛筆株式会社

2005年

17

3月31日



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office



【書類名】 特許願 【整理番号】 EP0377 【提出日】 平成16

【提出日】平成16年 3月16日【あて先】特許庁長官 殿【国際特許分類】A61K 7/02<br/>A61K 7/035

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県藤岡市立石1091番地 三菱鉛筆株式会社 群馬工場内 【氏名】 坂西 聡

【特許出願人】

【識別番号】 000005957

【氏名又は名称】 三菱鉛筆株式会社

【代理人】

【識別番号】 100112335

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤本 英介

【選任した代理人】

【識別番号】 100101144

【弁理士】

【氏名又は名称】 神田 正義

【選任した代理人】

【識別番号】 100101694

【弁理士】

【氏名又は名称】 宮尾 明茂

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 077828 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 9907257



## 【書類名】特許請求の範囲

# 【請求項1】

メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とする棒状化粧料。

## 【請求項2】

メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の棒状化粧料。

# 【請求項3】

メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種と有機物及び/又は金属との複合物である請求項1記載の棒状化粧料。

## 【請求項4】

メソポーラス材料のメソ孔が直径  $2 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲である請求項  $1 \sim 3$  の何れか一つに記載の棒状化粧料。

# 【請求項5】

請求項1~4の何れか一つに記載の棒状化粧料が化粧鉛筆である棒状化粧料。

## 【請求項6】

請求項 $1\sim5$ の何れか一つに記載の棒状化粧料は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成することにより製造されることを特徴とする棒状化粧料の製造方法。



# 【書類名】明細書

【発明の名称】棒状化粧料及びその製造方法

#### 【技術分野】

## [0001]

本発明は、主として化粧品用に使用する繰り出し容器用棒状化粧料、木軸用棒状化粧料、紙巻棒状化粧料等に関し、更に詳しくは、メソポーラス材料を骨格として含有させることにより、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

# [0002]

一般に、棒状化粧料において、要求される重要特性としては、塗布感が良好で多色化で き描線の発色性が良く、機械的強度が強いことである。

#### [0003]

これらを満たす棒状化粧料としては、例えば、シリコーン油、脂肪酸及び脂肪族アルコールからなる分子内分岐構造を有する凝固点 0  $\mathbb C$ 以下のエステル油、メチルハイドロジェンポリシロキサン処理顔料、並びに、固形油脂を必須成分として配合した棒状化粧料が知られている(例えば、特許文献 1 参照)。

この棒状化粧料においては、油脂やシリコーン油といった、油成分が含有しており、これらの材料が強度に強く影響するためにパウダリー(粉体を固めたような塗布感)で軟らかい良好な塗布感にすると、強度が低下してしまうという課題がある。

#### $[0\ 0\ 0\ 4\ ]$

一方、ワックス類を使用せず、パウダリーな塗布感を目指した棒状化粧料が研究されている。例えば、カルボキシメチルセルロース(CMC)等の水溶性の糊料を使用したもの(例えば、特許文献 2 参照) や、石膏を使用したもの(例えば、特許文献 3 参照)が知られている。

しかしながら、これらの結合材を使用した棒状化粧料では、結合材が極度に硬化してしまうため、肌への塗布感が非常に硬く、また、アイブロウやアイライナーなどの細いものにすると非常に脆く、十分な機械的強度を得るために結合材の量を増加させると、全く塗布できないものとなる。すなわち、パウダリーな使用感を得るために、ワックス類の代わりにCMC等の水溶性の糊料や石膏を結合材に使用した棒状化粧料では十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たすことは困難である。

#### [0005]

更に、ワックス類を使用せず、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化 粧料も研究されており、結合材に粘土を使用し、粘土を焼結させたもの(例えば、特許文献4参照)、気孔形成材を使用し、より多孔質な焼結体にしたもの(例えば、特許文献5 参照)が知られている。

#### [0006]

上記特許文献4に開示される発明は、焼結処理を施すことにより多孔質の骨格を形成する粘土の焼結体中に、粉末状に分散含有された無機顔料を含有させた棒状化粧料であり、その多孔質とは、当該文献では、「気孔率は大きいほど使用時のタッチや塗布性が良くなる傾向にあり、また、気孔率が小さく緻密化すればするほど強度が大きくなる傾向にある。」と記載され、結局当該文献が開示するのは気孔率が50~90%程度の焼結体である。すなわち、粘土の焼結体では、十分な機械的強度は得られるものの硬く、肌に塗布することは困難であるが、多孔質の焼結体にすることにより、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化粧料が得られるというものである。

#### $[0\ 0\ 0\ 7\ ]$

しかしながら、良好な塗布感と十分な機械的強度とを同時に満たすためには、気孔率の調整が不可欠であるが、気孔率の調整は、上記特許文献4に記載されるように焼結処理時

2/



の温度や粘土と粉末状の顔料の使用割合をかえるだけであり、当該文献4に記載される好ましい50~90%程度の気孔率の焼結体を得ることは非常に困難である。

更に、上記特許文献 5 に開示される焼結気孔形成材を使用し、より多孔質な焼結体にしたものでは、十分な機械的強度と良好な塗布感を同時に満たす棒状化粧料が得られないものである。

#### [0008]

## [0009]

また、このように粘土を焼成して結合材とする場合、有機顔料や染料は変色してしまうため、無機顔料等の耐熱性の高い顔料しか使用することができないため、十分な多色化と発色性を得ることは困難であるという課題がある。

# [0010]

他方、メソポーラス粉体を用いた化粧料として、開口の外殻に酸化ケイ素を配し、開口深さが $50\sim300$ nmである塊状メソポーラス粉体(例えば、特許文献 7参照)、酸化ケイ素を主成分とし、外径が $20\sim200$ nmで、かつ、その長手方向にメソ孔が伸長していることをことを特徴とする棒状メソポーラス粉体(例えば、特許文献 8参照)が知られている。

しかしながら、これらの文献に記載されるメソポーラス粉体は、棒状化粧料を対象とするものではなく、また、このような粉体を作製して、該粉体を固めるか、流体に練り込んで頬紅、ファンデーションなどの化粧料とする方法であるため、粉体を棒状に成形させ、形状を維持させることは困難であるという課題がある。

【特許文献1】特公昭62-169714号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献2】特開昭59-44305号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献 3 】 特開昭 5 9 - 9 3 0 1 4 号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献4】特開昭61-176513号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献5】特開昭61-197507号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献6】特開平8-188518号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献7】特開平10-152317号公報(特許請求の範囲、実施例等)

【特許文献8】特開平11-100208号公報(特許請求の範囲、実施例等)

#### 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

#### $[0\ 0\ 1\ 1\ ]$

本発明は、上記従来技術の課題等に鑑み、これを解消しようとするものであり、塗布感が軟らかく良好でありつつ機械的強度を維持し、かつ、鮮やかな発色性と濃度を有する多色化可能な棒状化粧料及びその製造方法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

# [0012]

本発明者は、上記従来の課題等を解決するために、鋭意研究を行った結果、少なくとも、芯体を構成する体質材等の粉体の表面や界面に、メソポーラス材料を骨格として含有させることにより、上記目的の棒状化粧料及びその製造方法が得られることを見い出し、本発明を完成するに至ったのである。

#### [0013]

すなわち、本発明は、次の(1)~(6)に存する。



- (1) メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とする棒状化粧料。
- (2) メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種である上記(1)記載の棒状化粧料。
- (3) メソポーラス材料が酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも 1種と有機物及び/又は金属との複合物である上記(1)記載の棒状化粧料。
- (4) メソポーラス材料のメソ孔が直径 2 nm~1000 nmの範囲である上記(1)~(3)の何れか一つに記載の棒状化粧料。
- (5) 上記(1)~(4)の何れか一つに記載の棒状化粧料が化粧鉛筆である棒状化粧料。
- (6) 上記 (1)  $\sim$  (5) の何れか一つに記載の棒状化粧料は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成することにより製造されることを特徴とする棒状化粧料の製造方法。

## 【発明の効果】

## [0014]

本発明によれば、素材を成形させた後に、結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有されることとなるので、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法が提供される。

また、メソポーラス材料として、酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種を用いて、これらのセラミックを骨格としてなるものは、更にパウダリーで良好な塗布感が得られる棒状化粧料となる。

更に、本発明方法では、マイクロ波加熱又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とによりメソポーラス材料を低温で合成するにより製造することができるため、様々な顔料を熱処理による劣化を発生させずに、使用することができ、発色が損なわれることも少ない棒状化粧料の製造方法が提供される。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### [0015]

以下に、本発明の実施形態を詳しく説明する。

本発明の棒状化粧料は、メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とするものであり、また、本発明の棒状化粧料の製造方法は、マイクロ波加熱により、又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とにより、メソポーラス材料を低温で合成するにより製造されることを特徴とするものである。

#### [0016]

本発明の棒状化粧料は、上述の如く、メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とするものであり、メソポーラス材料(原料)、体質材、顔料等の色材、界面活性剤などの原料 (素材)を用いて成形させた後に、メソポーラス材料が骨格(結合材)として含有される構成となるものである。

まず、本発明において、用いるメソポーラス材料(原料)としては、一般的にメソポーラス材料に分類されているものであれば、特に限定されず、いずれも使用することができる。

例えば、酸化ケイ素を主材料としたメソポーラス材料(原料)を用いることができる。 このメソポーラス材料の合成方法としては、酸化ケイ素源とテンプレートの組み合わせに より、以下の4種の合成方法1)~4)が知られている。

## [0017]

1) 米国特許第3556725号公報、特表平5-503499号公報、特開平8-34607号公報等に合成法が記載されている方法で、アモルファス酸化ケイ素粉末やア



ルキルシリケート水溶液、活性酸化ケイ素などを酸化ケイ素源とし、長鎖のアルキル基を 有するアンモニウム塩、あるいはホスホニウム塩をテンプレートとして用い、アルカリ性 領域で合成する方法である。

2) 特開平4-238810号公報等に記載されている方法で、酸化ケイ素源として カネマイトなどの層状珪酸塩を、テンプレートとして長鎖のアルキルアンモニウムカチオ ンなどを用い、イオン交換法により合成する方法である。

## [0018]

- 3) 米国特許第5672556号公報等に記載されている方法で、酸化ケイ素源としてテトラエトキシシラン等のようなアルコキシドを用い、テンプレートとしてアルキルアミン等の界面活性剤を鋳型として用いる方法である。
- 4) H. Minakuchi, K. NakanishiらによってAnal. Chem., 69 3498-3501 (1996) 及びJ. Poro us. Mater., 467-112 (1997) で報告されている方法で酸化ケイ素源としてテトラエトキシシランやテトラメトキシシラン等のアルコキシシランを用い、テンプレートとして用いる水溶性高分子や界面活性剤と相分離させてメソポーラスシリカを得る方法である。

これらの合成法は、本発明の棒状化粧料の実施形態により適宜選択して使用することができる。

#### [0019]

また、本発明に用いるメソポーラス材料(原料)には、種々のセラミック材料を用いることが可能であり、例えば、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属の酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックのいずれも用いることができるが、これらは単独で用いることとなるが、2種以上を混合して用いることも可能であり、目的とする成形体の形状や成形方法によって適宜選択される。

#### [0020]

更に、上記セラミック材料に柔軟性や撥水性などの好ましい特性を更に付与せしめる点から、上記酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種に有機物及び/又は金属を複合させたもの(複合物)も使用することができる。

有機物としては、例えば、メチル基やフェニル基を無機高分子中に複合させ、有機無機ハイブリット材料としたものや、ポリ塩化ビニル、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドンやメチルセルロース等の有機高分子を混合させ、有機無機ハイブリッ材料としたもの等が挙げられ、物理特性や成形条件等を考慮して適宜選択することができるがこれらに限定されるものではない。

また、金属としては、例えば、メソポーラス材料の合成時に、Ti、Zr、Ce、Sr、V、W、Mo 等の金属カチオン、それらのオキシ金属アニオン及びフルオロ金属アニオンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属イオンを含有させることにより、防錆皮膜を形成させたものや、Pt 等の触媒金属を含有させることにより触媒機能を持たせたもの等が挙げられ、付加したい特性や物理条件を考慮して適宜選択することができるがこれらに限定されるものではない。

# [0021]

これらのメソポーラス材料(原料)の含有量としては、棒状化粧料配合組成物全量に対して、好ましくは、 $0.1\sim50$ 重量%、更に好ましくは、 $0.1\sim20$ 重量%とすることが望ましい。

このメソポーラス材料(原料)の含有量が 0. 1 重量 %未満であると、成形時の造形性 や均質性等が著しく損なわれ、一定形状の成形体を得ることは難しくなり、また、該成形体の強度も著しく弱いものとなる。一方、メソポーラス材料(原料)の含有量が 5 0 重量 %を超えると、強度は高くなるが、硬くて塗布できなくなったり、磨耗しづらくなるなどの弊害が生じる。

## [0022]

本発明の棒状化粧料に使用される体質材としては、従来の棒状化粧料に使用されている



ものであれば、特に限定されるものではなく、いずれも使用することができる。例えば、 窒化ホウ素、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウム等の白色系体質材や、棒状化粧料の色相によっては、有色系の体質材も使用することができ、当然これら数種類の混合物 も使用できる。特に、好ましくは、その物性、形状から窒化ホウ素、カオリン、タルクが 挙げられる。更には、前記メソポーラス材料も体質材となり得るものである。

# [0023]

本発明に用いられる界面活性剤としては、一般的に界面活性剤に分類されているものであればいずれも使用することができ、イオン型界面活性剤であっても非イオン型界面活性剤であっても使用することができる。

イオン型界面活性剤としては、例えば、カルボン酸塩、硫酸エステル塩、スルホン酸塩、リン酸エステル塩等のアニオン界面活性剤や、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、アルキルピリジウム塩等のカチオン界面活性剤や、アミノ酸型、ベタイン型、スルホン酸塩型、リン酸エステル塩型などの各両性界面活性剤などが挙げられ、非イオン型界面活性剤としてはポリエチレングリコール型、多価アルコール型が挙げられるが、必ずしもこれに限定されるものではない。これらの界面活性剤は、単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

## [0024]

本発明に用いられる色材としては、例えば、酸化チタン、鉄黒、カーボンブラック、紺青、群青、青色1号、弁柄、黄酸化鉄、酸化クロム、水酸化クロム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化コバルト、魚鱗箔、オキシ塩化ビスマス、雲母チタン、青色2号、青色404号、赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、黄色4号、黄色5号、緑色3号等の顔料等が挙げられ、これらは単独で、又は2種以上混合して用いることができる。

## [0025]

本発明の棒状化粧料は、上記メソポーラス材料(原料)、体質材、顔料等の色材、界面活性剤などを混練し、この混練物を所定形状に成形後、焼成の他、溶剤による溶出とマイクロ波加熱などを用いる低温プロセスにより結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有される棒状化粧料が製造されることとなる。

具体的には、メソポーラス材料(原料) [メソポーラス材料形成用の溶液を含む]、体質材、顔料等の色材、界面活性剤などの原料(配合組成物)を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、乾燥後、マイクロ波加熱により、又は水(蒸留水、精製水)等で超音波洗浄した後にマイクロ波加熱をすることにより、テンプレートの除去及び結合材となるメソポーラス材料が骨格として含有される目的の棒状化粧料が製造することができる。なお、マイクロ波加熱の条件(周波数、照射時間等)は棒状化粧料の用途、形状、原料種等により変動するが、直径 2 mm程度の棒状化粧料であれば、0.30~30 G H z、5 g程度でサンプルを 700 Wで0.5~3 分間程度である。

## [0026]

本発明では、上述の如く、マイクロ波加熱又はマイクロ波加熱と超音波洗浄とによりメソポーラス材料を低温(100℃以下)で合成することにより製造することができるため、耐熱性の低い顔料を含む様々な顔料を熱処理による劣化を発生させずに、使用することができ、発色が損なわれることも少ない十分な多色化と鮮やかな発色性を有する棒状化粧料が製造されることとなる。

得られる棒状化粧料におけるメソポーラス材料のメソ孔は、塗布感が軟らかく良好であり、機械的強度を維持しつつ、鮮やかな発色性と濃度を有する棒状化粧料を得る点から、直径が2 n m  $\sim 1$  0 0 0 n m の範囲、好ましくは、5 0  $\sim 5$  0 0 n m となるものが望ましい。なお、上記メソ孔の測定(後述する実施例を含む)は、水銀圧入式の細孔分布測定装置(ユアサアイオニック社製)により測定することができる。

## [0027]

このように構成される本発明では、素材を成形させた後に、結合材となるメソポーラス 材料が骨格として含有されることとなるので、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗



布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、 機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした 棒状化粧料及びその製造方法が得られるものとなる。

得られる棒状化粧料は、繰り出し容器用棒状化粧料、木軸用棒状化粧料、紙巻棒状化粧料等に好適に適用することができ、特に化粧鉛筆として好適に適用することができる、

#### 【実施例】

# [0028]

次に、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## [0029]

## (実施例1)

イオン交換水300g、界面活性剤としてのセチルトリメチルアンモニウムブロミド300g、0.1mol/1のHClを25g入れ、30℃で、30分間撹拌を行った(溶液1)。次いで、Si源としてのテトラエチルオルソシリケート(TEOS)50gと、Ti源としてのチタンイソプロポキシド50gとの混合液を上記溶液1に加え、30℃で2時間撹拌し、メソポーラス材料形成用の溶液Aを調製した。この溶液Aを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

## [0030]

# 配合組成物:

溶液A30.0重量%紺青24.0重量%酸化チタン6.0重量%カオリン20.0重量%窒化ホウ素20.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中50℃で24時間乾燥後、蒸留水で1時間超音波洗浄した後、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

#### [0031]

### (実施例2)

3号珪酸ソーダ(SiO2=29.1%、Na2O=9.45%)20gをイオン交換水100gで希釈し、予めII+型にしておいたカチオン交換樹脂(アンバーライト IR-120B)を充填したカラム中を通過させて活性シリカ100gを回収した。一方、オクタデシルトリメチルアンモニウム塩化物5.6gを溶解した水溶液を作製し、前記活性シリカゾルを少しづつ加えて全量を約5時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Bを調製した。この溶液Bを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

### [0032]

#### 配合組成物:

溶液B30.0重量%紺青14.0重量%酸化チタン6.0重量%カオリン30.0重量%窒化ホウ素20.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中 50  $\mathbb{C}$  で 24 時間乾燥後、100  $\mathbb{C}$  まで昇温して 5 時間乾燥し、更に蒸留水で 1 時間超音波洗浄した後、マイクロ波加熱(2.45  $\mathbb{G}$   $\mathbb{H}$   $\mathbb{Z}$   $\cdots$  700  $\mathbb{W}$  )を 3 分間行い、直径 2.0  $\mathbb{M}$  水色棒状化粧料を得た。

#### [0033]

# (実施例3)

テトラエトキシシラン 50 gをエタノール 50 gで希釈し、ポリエチレングリコール( 平均分子量 400)を 50 g徐々に滴下し、1時間混合後、0.1 NーHCL水溶液を 1



00g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Cを調製した。この溶液Cを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

#### [0034]

## 配合組成物:

溶液C30.0重量%紺青20.0重量%酸化チタン5.0重量%カオリン15.0重量%

窒化ホウ素 30.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80℃で24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

# [0035]

## (実施例4)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール( 平均分子量400)を100g徐々に滴下し、1時間混合後、0.1N-HCL水溶液を 100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Dを調製した。この溶液 Dを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

# [0036]

## 配合組成物:

溶液D30.0重量%紺青20.0重量%酸化チタン5.0重量%カオリン15.0重量%窒化ホウ素30.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80℃で24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

## [0037]

#### (実施例5)

テトラエトキシシラン 50g をエタノール 50g で希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量 600)を 100g 徐々に滴下し、1時間混合後、0.1N-HCL水溶液を 100g 滴下して 6 時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液 E を調製した。この溶液 E を用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

## [0038]

## 配合組成物:

溶液E3 0.0重量%紺青2 0.0重量%酸化チタン5.0重量%カオリン15.0重量%窒化ホウ素3 0.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80℃で24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

# [0039]

#### (実施例 6)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコール(平均分子量1000)を100g徐々に滴下し、1時間混合後、0.1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Fを調製した。この溶



液Fを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

## [0040]

配合組成物:

溶液F30.0重量%紺青20.0重量%酸化チタン5.0重量%カオリン15.0重量%窒化ホウ素30.0重量%

上記配合組成物を混練し、この混練物を押出機にて細線状に押出成形し、空気中80℃で24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱 (2.45 G H z · 700 W) を3分間行い、直径2.0 mmの水色棒状化粧料を得た。

## [0041]

## (実施例7)

テトラエトキシシラン50gをエタノール50gで希釈し、ポリエチレングリコールラウリルエーテルを100g徐々に滴下し、1時間混合後、0.1N-HCL水溶液を100g滴下して6時間混合し、メソポーラス材料形成用の溶液Gを調製した。この溶液Gを用いて下記配合組成物及び下記製法により棒状化粧料を得た。

## [0042]

配合組成物:

溶液G3 0.0重量%紺青2 0.0重量%酸化チタン5.0重量%カオリン3 0.0重量%窒化ホウ素1 5.0重量%

上記配合組成物を混練し、更に3本ロールで分散した後、押出機にて細線状に押出成形し、空気中80℃で24時間乾燥後、更に蒸留水で超音波洗浄を1時間、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

## [0043]

#### (実施例8)

## 配合組成物:

溶液G (実施例 7)3 0. 0 重量%青色 1号5. 0 重量%群青1 0. 5 重量%酸化チタン8. 0 重量%カオリン2 6. 5 重量%窒化ホウ素2 0. 0 重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、更に、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

## [0044]

# (実施例9)

#### 配合組成物:

テトラエトキシシラン10.0重量%0.1mol%-NaOH水溶液1.0重量%ポリエチレングリコールラウリルエーテル30.0重量%チタン被覆マイカ30.0重量%紺青10.0重量%カオリン19.0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で80℃まで昇温して72時間乾燥し、更に、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。



## [0045]

(実施例10)

配合組成物:

チタンイソプロポキシド10.0重量%0.1mol%-NaOH水溶液1.0重量%ポリエチレングリコールラウリルエーテル30.0重量%

チタン被覆マイカ30.0重量%紺青10.0重量%

カオリン 19.0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で50℃まで昇温して100時間乾燥し、更に、マイクロ波加熱(2.45GHz・700W)を3分間行い、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

## [0046]

(比較例1)

配合組成物:

テトラエトキシシラン縮合体50.0重量%窒化ホウ素30.0重量%塩化ビニル20.0重量%

上記配合組成物を2本ロールで混練し、更に3本ロールで分散した後、この混練物をスクリュー型押出機にて細線状に押出成形し、窒素雰囲気中で700℃まで昇温して5時間焼成し、炭素残さ物を含む黒色焼成芯体を得た。更に、空気雰囲気中で700℃まで昇温して5時間焼成し、更に窒素雰囲気中で1000℃まで昇温して5時間焼成し、白色芯体を得た。次に、水色インキを含浸させて、直径2.0mmの水色棒状化粧料を得た。

#### [0047]

(比較例2)

配合組成物:

テトラエトキシシラン縮合体20.0重量%0.1mol%-NaOH水溶液1.0重量%窒化ホウ素39.0重量%群青28.0重量%酸化チタン12.0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で80℃で24時間乾燥後、窒素中で700℃まで昇温して5時間焼成し、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

#### [0048]

(比較例3)

配合組成物:

チタンイソプロポキシド縮合体20.0重量%0.1mol%-NaOH水溶液1.0重量%窒化ホウ素39.0重量%群青28.0重量%酸化チタン12.0重量%

上記配合組成物を混練し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で80℃で24時間 乾燥後、窒素中で700℃まで昇温して5時間焼成し、直径2.0mmの水色パール棒状 化粧料を得た。

# [0049]

(比較例4)

配合組成物:

チタン被覆マイカ20.0重量%窒化ホウ素40.0重量%





カオリン9.0重量%マイクロクリスタリンワックス1.0重量%流動パラフィン10.0重量%パーフルオロポリエーテル10.0重量%紺青10.0重量%

上記配合組成物を混合、分散し、押出機にて細線状に押出成形し、空気中で50℃で24時間乾燥し、直径2.0mmの水色パール棒状化粧料を得た。

#### [0050]

上記実施例1~10及び比較例1~5で得られた各棒状化粧料(芯体)のメソ孔径、成形性、機械的強度、描線色(発色性)、官能評価による塗布感の評価を行った。

なお、機械的強度は、支点間20mm、速度5mm/minの条件で三点曲げ強度試験を各芯20本で行い、比較例1の折損荷重(7N)を100とした比率で表し、平均数値が高いほど機械的強度に優れていることを示す。また、描線色と塗布感の評価は木軸に組み込んだ鉛筆の形状で評価を行った。

これらの結果を下記表1に示す。

[0051]

【表1】

	メソ孔径	成形性	機械的強度	発色性	塗布感
実施例1	50 nm	良好	120	良好な発色	サラサラ
実施例2	100nm	極めて良好	130	良好な発色	サラサラ
実施例3	300 nm	極めて良好	200	良好な発色	サラサラ
実施例4	300nm	良好	160	良好な発色	サラサラ
実施例5	400 nm	良好	152	良好な発色	サラサラ
実施例6	500nm	極めて良好	145	良好な発色	サラサラ
実施例7	100nm	良好	120	良好な発色	サラサラ
実施例8	100nm	良好	115	強い発色	滑らか
実施例9	100nm	良好	110	良好な発色	滑らか
実施例10	100nm	良好	105	良好な発色	滑らか
比較例1	<b>-</b> *1	良好	100	くすんでいる	サラサラ
比較例2	<b>*</b> 1	悪い (崩壊)	80	良好な発色	崩れやすい
比較例3	<b></b> ∗1	悪い (崩壊)	65	良好な発色	崩れやすい
比較例4	<b>*</b> 1	普通	30	普通	ぬるぬる

# \*1:ほとんどなし又はほとんど見られない (=測定不能)

## [0052]

上記表1の結果から明らかなように、本発明範囲の1~8の棒状化粧料は、磨耗し易く、サラサラした塗布感が得られると同時に極めて発色性が良く機械的強度にも優れていることが判った。また、チタン被覆マイカを配合した実施例9及び10もパール感を失うことなく、発色の良いパール棒状化粧料が得られると共に、これらは成形性に優れていることが判った。

更に、実施例3~6の棒状化粧料を比較考察すると、有機テンプレートの配合量や分子量を変化させることによって、強度、磨耗量、塗布感を自由に設定でき、容易に目的とする棒状化粧料に合わせた特性を発揮することが可能となることが判った。

これに対して、本発明範囲外の比較例 $1 \sim 3$ は、無機高分子を結合材・成形助剤として用いているため、成形性を良くするため無機高分子を重縮合して粘度を高めたり配合を多くしたりすると、磨耗量、濃度が減少し、また、磨耗量、濃度を多くするため、無機高分子の粘度を下げたり配合量を減らしたりすると、成形性が悪くなってしまった。

また、比較例4に示したように、無機高分子の代わりにワックスを用いると、ワックス のぬるっとした塗布感が発現し、結果としてサラサラした塗布感は失われてしまった。





【書類名】要約書

【要約】

【課題】 メソポーラス材料を含有させることにより、十分な発色性、描線濃度を持ちながら、塗布感をメソ孔の大きさや分布、若しくは材料種によって硬くも軟らくも自由に設定でき、機械的強度(曲げ強度、引張強度、衝撃強度等)にも優れると共に、多色化を可能とした棒状化粧料及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 メソポーラス材料を骨格とすることを特徴とする棒状化粧料。

メソポーラス材料としては、酸化物セラミック、窒化物セラミック、燐酸化物セラミック、炭化物セラミック、珪酸化物セラミック、ホウ化物セラミックから選ばれる少なくとも1種が好ましい。

上記棒状化粧料の製造方法は、マイクロ波加熱と超音波洗浄とによりメソポーラス材料 を低温で合成するにより製造されることを特徴とする。

【選択図】なし



特願2004-074665

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000005957]

1. 変更年月日 [変更理由]

1990年 8月21日

住 所

新規登録 東京都品川区東大井5丁目23番37号

氏 名

三菱鉛筆株式会社